

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07232915
PUBLICATION DATE : 05-09-95

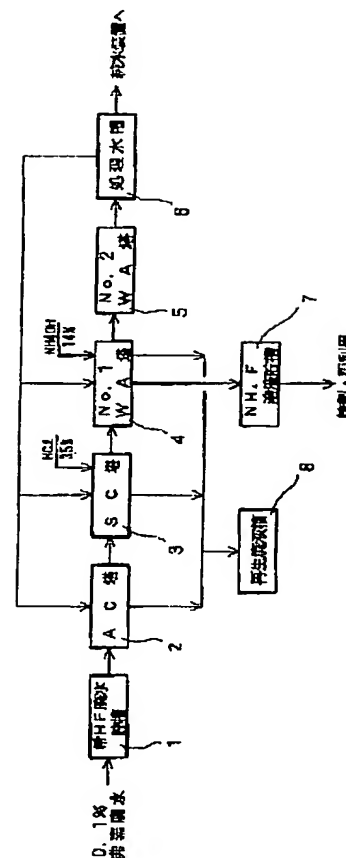
APPLICATION DATE : 21-07-92
APPLICATION NUMBER : 04194327

APPLICANT : MORITA KAGAKU KOGYO KK;

INVENTOR : TATENO TOSHIO;

INT.CL. : C01C 1/16 B01J 41/04 B01J 47/02
C01B 7/19 C02F 1/42 C02F 1/42 //
B08B 3/14

TITLE : METHOD FOR RECOVERING
FLUORINE IN WASTE WATER



ABSTRACT : PURPOSE: To recover F ion in a waste water as the reutilizable concnd. fluorine by bringing a weakly basic ion-exchange resin having adsorbed the F ion into contact with ammonium hydroxide and eluting the F ion.

CONSTITUTION: A waste water contg. F ion is introduced into an active-carbon tower 2 from its storage tank 1 to remove impurities and then sent to a strongly acidic cation-exchange resin tower 3 to exchange the dissolved neutral salt of hydrofluoric acid for hydrofluoric acid. The waste water is then passed alternately through the first and second weakly basic ion-exchange resin towers 4 and 5 to saturation-adsorb the F ion on the weakly basic ion-exchange resin. The eluate contg. ammonium hydroxide is passed through the weakly basic ion-exchange resin to elute the F ion as ammonium fluoride and sent to a storage tank 7. The aq. ammonium fluoride soln. is then concentrated and recovered.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (155)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-232915

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 C 1/16	D			
B 0 1 J 41/04	B			
	J			
47/02	A			
C 0 1 B 7/19	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-194327

(22) 出願日 平成4年(1992)7月21日

(71) 出願人 000245531

野村マイクロ・サイエンス株式会社
神奈川県厚木市岡田二丁目9番8号

(71) 出願人 591228856

森田化学工業株式会社
大阪府大阪市東区高麗橋3丁目28番地

(72) 発明者 河本 宏実

神奈川県厚木市岡田西の前1697番1号 野
村マイクロ・サイエンス株式会社内

(72) 発明者 幾田 淳一

神奈川県厚木市岡田西の前1697番1号 野
村マイクロ・サイエンス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

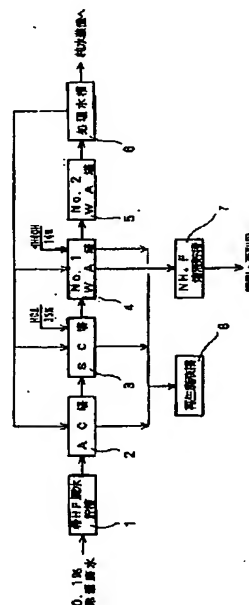
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃水中のフッ素回収方法

(57) 【要約】

【目的】 廃水中のフッ素イオンを、高濃度の再利用可能な形態で回収することのできる廃水中のフッ素回収方法を提供することを目的とする。

【構成】 フッ素イオンを含む廃水を弱塩基性イオン交換樹脂塔に通水して該廃液中のフッ素イオンを該弱塩基性イオン交換樹脂塔内の弱塩基性イオン交換樹脂に実質的に飽和吸着させる工程と、前記弱塩基性イオン交換樹脂塔に水酸化アンモニウムを含む溶液を通過させて、前記弱塩基性イオン交換樹脂に吸着されたフッ素イオンを該溶液中に濃縮回収する工程とを含むことを特徴とする廃水中のフッ素回収方法



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素イオンを含む廃水を弱塩基性イオン交換樹脂塔に通水して該廃液中のフッ素イオンを該弱塩基性イオン交換樹脂塔内の弱塩基性イオン交換樹脂に実質的に飽和吸着させる工程と、前記弱塩基性イオン交換樹脂塔に水酸化アンモニウムを含む溶離液を通液させて、前記弱塩基性イオン交換樹脂に吸着されたフッ素イオンを該溶離液中に濃縮回収する工程とを含むことを特徴とする廃水中のフッ素回収方法。

【請求項2】 前記弱塩基性イオン交換樹脂塔から放出されるフッ素イオン濃度の低い初期溶離液をフッ素イオンを含む廃水を収容する廃水槽へ還流させ、フッ素イオン濃度の低い後期溶離液は水酸化アンモニウムを含む溶離液を収容する溶離液槽へ還流させ、フッ素イオン濃度の高い中期溶離液のみを回収する請求項1記載の廃水中のフッ素回収方法。

【請求項3】 前記フッ素イオンを含む廃水は、中性塩のフッ素イオンを含む廃液を強酸性カチオン交換樹脂塔に通水して前記中性塩をフッ酸としてなる廃液である請求項1または2記載の廃水中のフッ素回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ酸を含む廃水からフッ素を再利用可能な形態で濃縮して回収する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から半導体製造工程においてはエッチング液としてフッ酸が多量に用いられており、このため半導体製造工場のエッチング工程から出る廃水中には少量のフッ酸が含まれている。このような廃水はフッ酸を含んだまま排出させることができないため、従来からフッ酸を除去した後に放出することが行われている。従来、廃水中に含まれるフッ酸を除去する方法としては、廃水中に水酸化カルシウムを添加してフッ素イオンを難溶性の CaF_2 として沈殿させ汚泥として処理する方法や、イオン交換樹脂にフッ素イオンを吸着させ、水酸化ナトリウム水溶液で溶離して回収する方法が採られていた。

【0003】しかしながら、水酸化カルシウムを用いる方法では回収した CaF_2 は産業廃棄物として廃棄されるため廃棄処理に制限を受け、再利用するためには再度高温で電気分解しなければならないため再生コストが非常に高くなってしまいう問題がある。

【0004】また、イオン交換樹脂にフッ素イオンを吸着させ水酸化ナトリウム水溶液で溶離させる方法では、フッ素イオンは NaF として回収されるが NaF の溶解度は $4.15\text{ g}/100\text{ g水}$ （ 25°C ）と非常に低く、これ以上 NaF の濃度を高くするとイオン交換樹脂塔内で沈殿が析出してイオン交換容量を下げたり、通水時の圧損を大きくするという問題があり高濃度での回収は不可能であ

る。また、水酸化ナトリウム水溶液を溶離液として用いれば水酸化ナトリウムの場合よりも濃度の高い回収液を得ることが可能であるが、水酸化ナトリウムは比重が大きいため溶離液の濃度を高くするとイオン交換樹脂が溶離液中で浮遊してしまうという操業上の問題があり、結果的に溶離液の濃度を低くしなければならないため、濃度の低い状態でしか回収できないという問題がある。

【0005】また、フッ酸のアルカリ塩の用途は限られているため、再利用の範囲を広げるためにはフッ素を分離するための別工程を必要とし、再生コストが非常に高くなってしまいう問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するためになされたもので、廃水中のフッ素イオンを、高濃度の再利用可能な形態で回収することのできる廃水中のフッ素回収方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる従来の問題を解消すべく研究をすすめたところ、弱塩基性イオン交換樹脂塔を用いる方法において、溶離液として水酸化アンモニウム溶液を用いた場合に、水酸化アンモニウム水溶液の密度は他のアルカリ水溶液より小さく、吸着イオンを溶離する際にもイオン交換樹脂の浮遊の問題が生じるようなことがなく、また、フッ化アンモニウムの溶解度は $84.8\text{ g}/100\text{ g水}$ （ 25°C ）で、高濃度溶液として回収することができ、しかもこのような高濃度のフッ化アンモニウム水溶液はセメント製造業界等でそのまま利用可能であることを発見した。

【0008】本発明は、かかる知見に基づいてなされたもので、フッ素イオンを含む廃水を弱塩基性イオン交換樹脂塔に通水して該廃液中のフッ素イオンを該弱塩基性イオン交換樹脂塔内の弱塩基性イオン交換樹脂に実質的に飽和吸着させる工程と、前記弱塩基性イオン交換樹脂塔に水酸化アンモニウムを含む溶離液を通液させて、前記弱塩基性イオン交換樹脂に吸着されたフッ素イオンを該溶離液中に濃縮回収する工程とを含むことを特徴とする廃水中のフッ素回収方法である。

【0009】本発明によればフッ素イオン濃度が 100 ppm から5%程度までの廃水からフッ素を回収する方法として利用することが可能である。

【0010】また、廃水中にフッ素イオンが中性塩の形で溶解している場合には、中性塩は弱塩基性イオン交換樹脂塔では捕集できないので、この廃水を、一旦強酸性カチオン交換樹脂塔に通水して中性塩をフッ酸にした後、弱塩基性イオン交換樹脂塔に通水することにより回収率を高めることが可能である。

【0011】本発明における弱塩基性イオン交換樹脂塔は、1段で用いてもよいが、回収率を高くするため2段直列させて使用することが好ましい。このように、弱塩基性イオン交換樹脂塔を2段直列に使用した場合には、

3

1段目がフッ素イオンにより飽和吸着される前にフッ素イオンの一部が漏出することがあっても2段目の弱塩基性イオン交換樹脂塔により捕集することができ、かつ、1段目が飽和吸着したときは、廃液の通水を2段目に切り替えて、2段目で吸着を行いながら1段目に溶離液を通過して吸着フッ素イオンを回収することができるので、回収率が向上するとともに、連続処理が可能となる。

【0012】さらに、高濃度のフッ化アンモニウム溶液として回収するためには、水酸化アンモニウムを含む溶離液を弱塩基性イオン交換樹脂塔に通過したとき、フッ素イオン濃度の低い初期溶離液はフッ素イオンを含む配送を収容する廃水槽へ還流させ、フッ素イオン濃度がある程度高くなった後のフッ素イオン濃度の高い溶離液を回収液槽に回収するようにし、イオン交換樹脂に吸着されたフッ素イオンの溶離が進んで溶離液中のフッ素イオン濃度が再び低くなったときには、その後の後期溶離液は水酸化アンモニウムを含む溶離液を収容する溶離液槽へ還流させるようにすることが望ましい。

【0013】回収される捕集液の最低フッ素イオン濃度は、再利用される用途によっても異なるが通常フッ素イオン濃度が3%以上、好ましくは5%以上の溶離液のみを回収することが望ましい。

【0014】本発明に使用される溶離液の水酸化アンモニウム濃度は、高いほど高濃度の回収液が得られるが、通常4規定程度のものが使用される。

【0015】

【作用】本発明によれば、フッ素イオンを含む廃水は、弱塩基性イオン交換樹脂塔に通水され、溶存しているフッ素イオンが弱塩基性イオン交換樹脂に吸着される。そして、この後、水酸化アンモニウムを含む溶離液を通過することにより、イオン交換樹脂に吸着されていたフッ素イオンは溶離液中に高濃度で濃縮回収される。このようにして回収された高濃度のフッ化アンモニウム水溶液は、そのままセメント業界その他の用途に再利用可能である。

【0016】

【実施例】次に、本発明の実施例を、図面を参照しながら説明する。

【0017】図1は、本発明の一実施例のフローである。

【0018】この実施例の装置は、希フッ酸を含む廃水を収容する希フッ酸廃水貯槽1、活性炭塔2、強酸性カチオン交換樹脂塔3、第1弱塩基性イオン交換樹脂塔4、第2弱塩基性イオン交換樹脂塔5および処理水槽6が直列に配置されている。また、強酸性カチオン交換樹脂塔3には35%塩酸水溶液からなる再生液が供給されるようになっており、第1弱塩基性イオン交換樹脂塔4および第2弱塩基性イオン交換樹脂塔5には14%水酸化アンモニウム水溶液からなる溶離液が供給され、溶離され

4

たフッ化アンモニウム水溶液はフッ化アンモニウム水溶液貯槽7に送られるようになっている（溶離系は第1弱塩基性イオン交換樹脂塔4についてだけ図示）。そして、処理水槽6中の処理水は、それぞれ再生用の処理水として活性炭塔2、強酸性カチオン交換樹脂塔3、第1弱塩基性イオン交換樹脂塔4、第2弱塩基性イオン交換樹脂塔5に供給可能とされ、その再生廃液は再生廃液槽8に送られるようになっている。

【0019】この実施例においては、まず、希フッ酸廃水貯槽1に貯留された0.1%のフッ素イオンを含む廃液が、活性炭塔2に送られ、ここで各種の不純物が除去される。次に、不純物の除去されたフッ酸を含む廃水は、強酸性カチオン交換樹脂塔3に送られ溶存するフッ酸の中性塩がイオン交換されてフッ酸にされる。そして、フッ酸を含む廃水は、第1弱塩基性イオン交換樹脂塔4、第2弱塩基性イオン交換樹脂塔5を通過する過程で溶存するフッ素イオンが弱塩基性イオン交換樹脂に吸着され、フッ素イオンを含まない処理水が処理水槽6に貯留され、この処理水は純水装置等へ供給されて使用される。

【0020】そして、第1の弱塩基性イオン交換樹脂塔4がフッ素イオンを飽和吸着すると、配管系が切り替わられて活性炭塔3からの給水は第2の弱塩基性イオン交換樹脂塔に直接送られるようになり、一方、第1の弱塩基性イオン交換樹脂塔4には14%水酸化アンモニウム水溶液からなる溶離液が供給されて吸着されたフッ素イオンがフッ化アンモニウムとして溶離され、フッ化アンモニウム水溶液貯槽7に送られる。

【0021】このとき水第1の弱塩基性イオン交換樹脂塔4から放出される処理液中のフッ素イオンとアンモニウムイオンの濃度は図2のように変化するので（図中B、Vは樹脂容量あたりの通液量）、フッ素イオン濃度、アンモニウムイオン濃度の低い初期溶離液は希フッ酸廃水貯槽1へ還流させ、フッ素イオン濃度が3%以上に高くなった後の溶離液をフッ化アンモニウム貯槽7に回収するようにする。そして、イオン交換樹脂に吸着されたフッ素イオンの溶離が進んで溶離液のフッ素イオン濃度が再び3%より低くなったときには、その後の後期溶離液は溶離液貯槽へ還流させるようにする。

【0022】このようにして第1弱塩基性イオン交換樹脂塔4からフッ化イオンを溶離した後、第1弱塩基性イオン交換樹脂塔4を処理水で洗浄した後、第1の弱塩基性イオン交換樹脂塔4が第2の弱塩基性イオン交換樹脂塔5の後段となり第1の弱塩基性イオン交換樹脂塔4から処理水槽6に処理水が送られるように配管系を切り替えて処理を続行する。この後、第1弱塩基性イオン交換樹脂塔4で行ったと同様の方法により、第2弱塩基性イオン交換樹脂塔5についても配管系の切り替えを繰り返して、連続的に処理を行う。

【0023】このようにして、得られたフッ化アンモニ

ウム水溶液は、精製された後、所望の用途で再利用される。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、廃水中のフッ素イオンを、高濃度の再利用可能な形態で回収することができる。

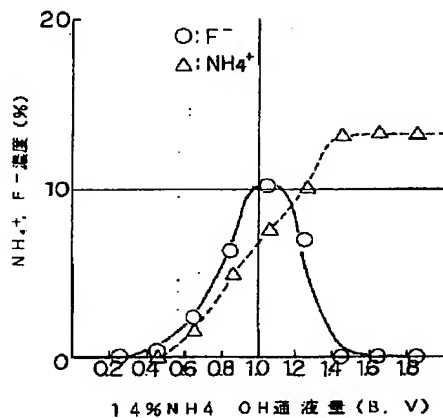
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のフロー図。

【図2】本発明の一実施例における水酸化アンモニウムを含む溶離液の流量とフッ素イオン濃度、アンモニウムイオン濃度の関係を示すグラフ。

1……希フッ酸廃水貯槽、2……活性炭塔、3……強酸性カチオン交換樹脂塔、4……第1弱塩基性イオン交換樹脂塔、5……第2弱塩基性イオン交換樹脂塔、6……処理水槽、7……水溶液貯槽、8……再生廃液槽。

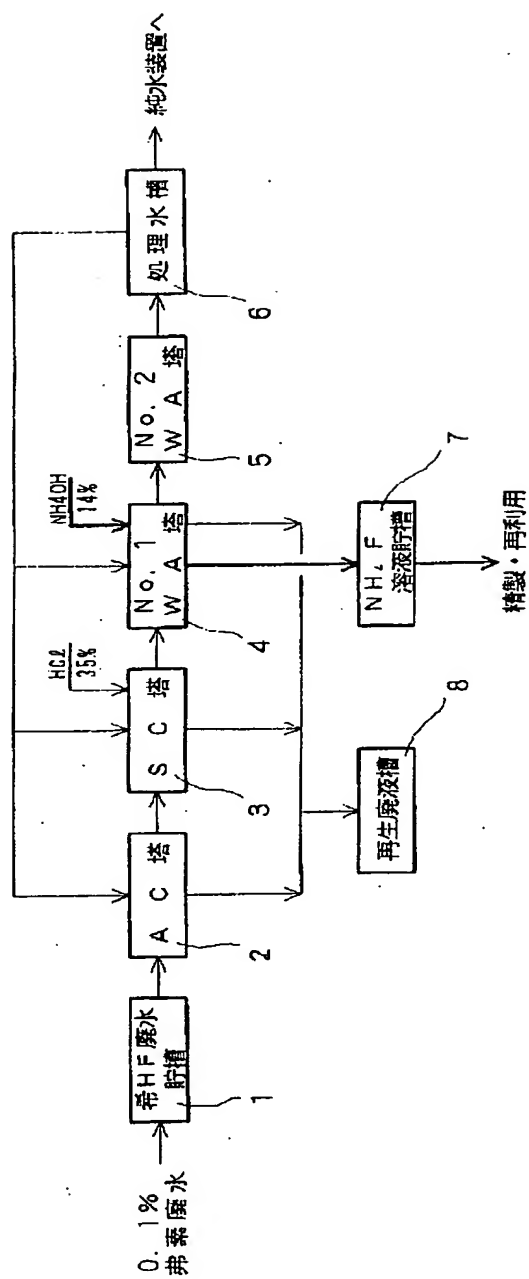
【図2】



(5)

特開平7-232915

【図1】



(6)

特開平7-232915

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 2 F 1/42	CDG E		
	Z A B		
// B 0 8 B 3/14		2119-3B	

技術表示箇所

(72) 発明者 立野 稔夫
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目6番10号
森田化学工業株式会社内